

Рис. 3. Зависимость параметров процесса восстановления бария в системе BaO – Al (а) и стронция в системе SrO – Al (б) от расхода алюминия при температурах 1873 – 2073 К:

—♦— SrO; - - - Sr; — SrAl₂O₄

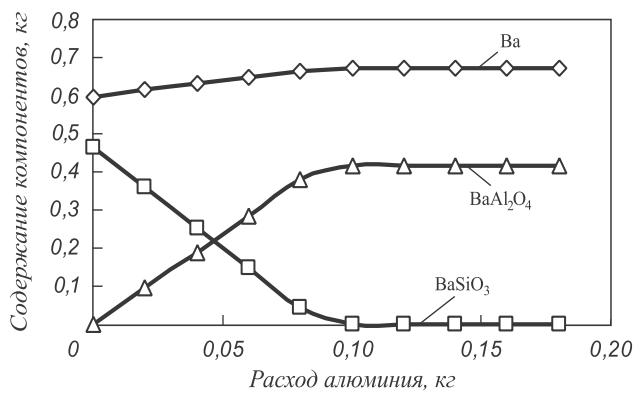


Рис. 4. Зависимость параметров процесса восстановления бария в системе Ba – O – Si – Al от расхода алюминия при температуре 1873 К

проводить на заключительном этапе процесса производства при окончательном раскислении металла алюминием. Раскислять алюминием следует и металл, и шлак; интенсифицировать обработку возможно за счет перемешивания продувкой инертным газом. При отсутствии внепечной обработки эту операцию следует совмещать с выпуском металла из печи.

© 2012 г. В.И. Дмитриенко, И.Д. Рожихина,
О.И. Нохрина, Р.С. Айзатулов, М.А. Платонов
Поступила 6 октября 2011 г.

УДК 669.046.691.51

Б.П. Юрьев, Н.А. Спирин

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
(филиал в г. Первоуральске)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗВЕСТНИКА И ИЗВЕСТИ В ПРОЦЕССЕ НАГРЕВА

Известь нашла широкое применение при производстве строительных материалов, в черной металлургии, химической и пищевой промышленности, основным ее потребителем является черная металлургия. Использование высококачественной извести ускоряет процессы дефосфорации и десульфурации металла в металлургических агрегатах (доменных и мартеновских печах, кислородных конвертерах и т.д.). При добавлении ее в шихту агломерационной машины повышается производительность печи и снижается удельный расход топлива. Значительный рост потребления извести предприятиями черной металлургии объясняется развитием эффективного кислородно-конвертерного производства стали и интенсификацией спекания и обжига железорудных концентратов, она широко используется при производстве огнеупорных железорудных окатышей.

Известь получают путем обжига известняка в шахтных и врачающихся печах. Наиболее реальным способом увеличения производства и качества выпускаемой на заводах извести является дальнейшая интенсификация всех физико-химических процессов (тепло- и массообменных, химических, связанных с декарбонизацией известняка, горением твердого топлива в слое и пр.), сопровождающих термическую обработку известняка.

Оптимизация конструктивных и режимных параметров работы печей для производства извести невозможна без знания теплофизических свойств материала. Так, скорость диссоциации известняка зависит от температуры обжига, коэффициента теплоотдачи от газов к материалу, теплопроводности и микроструктуры материала. При этом на отдельных стадиях обжига требуются значительно различающиеся между собой потоки тепло-

вой энергии, обеспечивающие протекание исследуемого процесса с нужной скоростью. Это объясняется тем, что на отдельных стадиях процесса обжига известняка нагрев материала осложняется процессами разложения карбонатов, образованием значительной пористости и новых химических соединений типа белита и др. Эти процессы обуславливают непрерывное изменение эффективных теплофизических характеристик (теплоемкости, температуропроводности, плотности, теплопроводности) материала. Эффективные теплофизические характеристики известняка и извести в значительной мере зависят от ряда факторов, определяющих режим термообработки, таких как состав окружающей среды, размер и форма кусков известняка, скорость движения газа-теплоносителя и др.

Успешное решение задачи отработки оптимальной технологии (выбора рабочего пространства, способа подвода теплоты, размера кусков и т.д.) обжига известняка в этих условиях может быть осуществлено лишь в том случае, когда известны его важнейшие теплофизические свойства. Поскольку в литературе такие сведения весьма малочисленны, то ниже рассматриваются полученные в настоящей работе результаты, в определенной мере позволяющие восполнить этот пробел.

Характер изменения интенсивности подвода теплоты к кускам известняка в полной мере может быть отображен изменением энталпии при нагревании, а скорость изменения температуры в слое – коэффициентом температуропроводности.

Затраты теплоты на нагрев слоя исследуемого материала будут определяться суммой физической теплоемкости и удельной затраты теплоты на процессы, связанные с разложением карбонатов, образованием новых химических соединений и т.д.

Теплопроводность известняков зависит от ряда факторов: химического состава, температуры, структуры, пористости, условий образования. Определение совокупной зависимости их теплофизических свойств представляет большую сложность и возможно лишь экспериментальным путем.

Для исследования энталпии известняка и извести был использован метод смешения, дающий при высоких температурах вполне удовлетворительные результаты. Метод был реализован на установке с адиабатическим калориметром системы Скуратова [1].

В качестве испытуемых материалов были использованы образцы известняка Никитенского месторождения (г. Первоуральск), химический состав по массе которых следующий: 54,16 % CaO; 0,55 % MgO; 0,15 % SiO₂; 0,03 % Fe₂O₃; 2,00 % W; 43,11 % ПМПП.

Изменение энталпии при нагревании образцов из известняка определяли по формуле

$$\Delta H_{T_n}^{T_k} = \frac{W(\Delta T - \Delta T_{\text{амп}} G_{\text{амп}})}{G_m}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{T_k}^{T_n}$ – изменение энталпии при нагревании образца от температуры калориметра до температуры печи, Дж/кг; $W = 2260,98$ Дж/К – тепловое значение калориметра, найденное специальной серией опытов с применением эталонов из серебра и платины; ΔT и $\Delta T_{\text{амп}}$ – изменение температуры оболочки калориметра за время опыта и от одного грамма ампулы, К; $G_{\text{амп}}$ и G_m – масса ампулы и исследуемого образца, кг.

Нагрев образцов проводился в окислительной среде. С целью удобства обработки полученных величин строилась графическая зависимость $\Delta T_{\text{амп}} - T_n$ на один грамм ампулы. Поправка на изменение температуры калориметра в результате теплообмена между образцом и блоком представляла собой произведение $\Delta T_{\text{амп}}$ на $G_{\text{амп}}$. Результаты опытов по измерению энталпии образцов из известняка, прокаленного при температуре 900 °C, и извести приведены в таблице. Так как незначительная ошибка в измерении энталпии приводит к значительным ошибкам в получении теплоемкости, то ниже рассмотрены методы определения теплоемкости по результатам измерения энталпии.

Примем для описания зависимости теплоемкости неорганических веществ от температуры выражение вида [2]

$$c_p^o = a + bT + c / T^2, \quad (2)$$

где c_p^o – теплоемкость вещества при постоянном (стандартном) давлении ($1,01325 \cdot 10^5$ Па), кДж/(кг·К); a , b , c – коэффициенты, определяемые расчетным путем при обработке экспериментальных данных; T – абсолютная температура, К.

Уравнение (2) позволяет после его интегрирования по параметру T получить выражение для описания изменений энталпии в процессе нагрева исследуемого образца:

$$\Delta H^o = A_1 + A_2T + A_3T^2 + A_4/T, \quad (3)$$

где ΔH^o – изменение энталпии при постоянном (стандартном) давлении, кДж/кг; A_1 , A_2 , A_3 , A_4 – коэффициенты, определяемые расчетом по экспериментальным значениям.

Учитывая зависимость

$$T = 273,15 + t, \quad (4)$$

где t – температура по шкале Цельсия, °C, будем использовать формулу (4) для перехода от экспериментальной температуры t к абсолютной T .

Коэффициенты A_1 , A_2 , A_3 , A_4 определяются обычно путем обработки экспериментальных значений по методу наименьших квадратов [3]. В этом случае коэффициенты формулы (2) определяются из выражений

$$a = A_2; b = 2A_3; c = -A_4, \quad (5)$$

Экспериментальные данные определения зависимости энталпии извести (числитель и знаменатель) от температуры нагрева

Номер измерения	Температура нагрева, К	Энталпия, кДж/кг	Приращение температуры, К	Приращение энталпии, кДж/кг	Средняя температура интервала, К	Средняя теплоемкость на интервале, кДж/(кг·К)
1	298/298	0/0	0/0	0/0	-	-
2	373/373	65,15/95,55	75/75	65,15/95,55	62,5/62,5	0,869/1,274
3	473/484	165,20/186/45	100/111	100,05/90,90	150,0/155,5	1,001/0,819
4	573/574	266,18/316,79	100/90	100,98/130,34	250,0/256,0	1,010/1,448
5	673/673	367/19/396,05	100/99	101,01/79,26	350,0/350,5	1,010/0,801
6	773/773	470,22/534,76	100/100	103,03/138,71	450,0/450,0	1,030/1,387
7	873/873	595,33/663,30	100/100	125,11/128,54	550,0/550,0	1,251/1,285
8	973/973	715,14/829,07	100/100	119,81/165,77	650,0/650,0	1,198/1,658
9	1073/1073	835,33/938,52	100/100	120,19/109,45	750,0/750,0	1,202/1,095
10	1167/1173	965,24/1034,61	94/100	130,00/96,09	847,0/850,0	1,383/0,961
11	1273/1273	1095,13/1202,46	106/100	129,89/167,85	947,0/950,0	1,225/1,679
12	1373/-	1215,56/-	100/-	120,43/-	1050,0/-	1,204/-
13	1473/-	1350,22/-	100/-	134,66/-	1150,0/-	1,347/-
14	1573/-	1506,25/-	100/-	156,03/-	1250,0/-	1,560/-
15	1673/-	1650,82/-	100/-	144,57/-	1350,0/-	1,446/-
16	1773/-	1845,58/-	100/-	194,76/-	1450,0/-	1,948/-

в чем можно убедиться простым дифференцированием выражения (3).

В случае необходимости могут быть определены коэффициенты A_1, A_2, A_3, A_4 , если известны коэффициенты a, b, c .

Средняя теплоемкость \bar{c}_p описывается выражением, аналогичным (2), т.е.

$$\bar{c}_p = \alpha + \beta T + \gamma / T, \quad (6)$$

где α, β, γ – расчетные коэффициенты.

Средняя теплоемкость определяется делением величин ΔH на ΔT .

Если в уравнение (3) подставить формулу $T = T_0 + \Delta T$, где T_0 – начальная абсолютная температура образца, которая может быть принята произвольно (начало отсчета), то получим

$$\Delta H = A_1 + A_2(T_0 + \Delta T) + A_3(T_0 + \Delta T) + A_4(T_0 + \Delta T). \quad (3')$$

Из этого выражения с учетом того, что в начале нагрева $\Delta T_0 = 0$, следует

$$A_1 + A_2T_0 + A_3T_0^2 + A_4/T_0 = 0. \quad (7)$$

Из рассмотрения формул (5) и (7) можно записать

$$\begin{aligned} A_2 &= a, \quad A_3 = b/2, \quad A_4 = -c; \\ A_1 &= -aT_0 - (b/2)T_0^2 + c/T_0. \end{aligned} \quad (8)$$

Из уравнения (3') с учетом выражения (7) следует, что

$$\bar{c}_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = A_2 + 2A_3T_0 + A_3\Delta T + \left(\frac{A_4}{T} - \frac{A_4}{T_0} \right) \frac{1}{\Delta T}.$$

Учитывая, что $\Delta T = T - T_0$, легко получить $\bar{c}_p = A_2 + A_3T_0 + A_3T - (A_4/T_0)/T$, откуда следует, что

$$\alpha = A_2 + A_3T_0, \quad \beta = A_3, \quad \gamma = -A_4/T_0. \quad (9)$$

Выражение (9) легко записать через коэффициенты a, b, c уравнения (2) с помощью формулы (5)

$$\alpha = a + (b/2)T_0, \quad \beta = b/2, \quad \gamma = c/T_0. \quad (10)$$

Выражения (9) и (10) позволяют получать коэффициенты уравнения (6) через коэффициенты формул (3) и (2) соответственно.

Определение теплоемкости по значениям измерения приращения энталпии ΔH можно производить принципиально двумя разными способами.

Первый способ заключается в том, что в начале по методу наименьших квадратов определяются, на основе экспериментальных величин, коэффициенты выражения (3), дающие описание зависимости энталпии от температуры. Далее уравнение (3) дифференцируют, т.е. с помощью формул (5) и (9) получают коэффициенты выражений (2) и (6) соответственно.

Второй способ заключается в том, что в начале рассчитываются средние теплоемкости c_i для интервалов температур между смежными точками измерения энталпии: $c_i = \Delta H_i / \Delta T_i$. При этом получают значения теплоемкости при температурах $t_i = (t_{i+1} + t_i)/2$. Далее эти величины (точки c_i и t_i) обрабатываются по методу наименьших квадратов с целью определения прямым путем коэффициентов выражения (2). При необходимости определяются коэффициенты уравнений (3) и (6) по формулам (8) и (9) соответственно.

Результаты расчета истинной и средней теплоемкостей извести и известняка по первому и второму способам показали хорошую сходимость. Расхождение не превышало 3 %. Для описания зависимости энталпии и теплоемкостей от температуры для известняка были получены следующие выражения:

$$\Delta H = -165,7 + 0,7648T + 2,616 \cdot 10^{-4}T^2 - 25,520/T;$$

$$c_p^0 = 0,7648 + 5,232 \cdot 10^{-4}T - 25,520/T^2;$$

$$\bar{c}_p = 0,8428 + 2,616 \cdot 10^{-4}T + 85,6/T.$$

Аналогично для извести имеем

$$\Delta H = -143,95 + 0,615T + 2,957 \cdot 10^{-4}T^2 - 12,599/T;$$

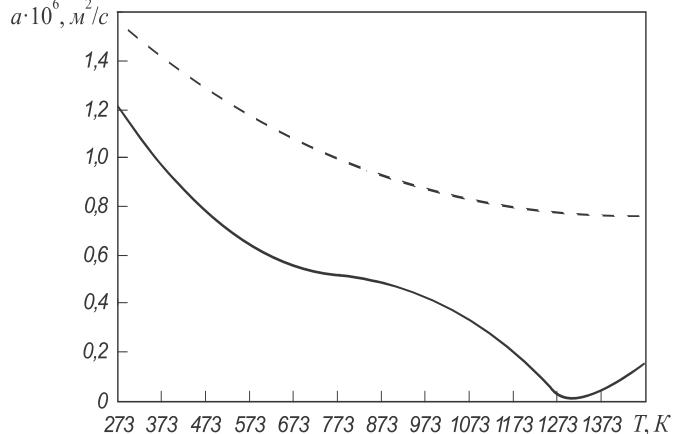
$$c_p^0 = 0,615 + 5,913 \cdot 10^{-4}T - 12,599/T^2;$$

$$\bar{c}_p = 0,696 + 2,957 \cdot 10^{-4}T + 46,1/T.$$

Коэффициенты температуропроводности исследуемых образцов определяли в процессе нагрева по методике, основанной на квазистационарном режиме нагрева образца. Сущность методики вытекает из решения дифференциального уравнения теплопроводности при условии постоянства скорости нагрева и наличия разности температур по сечению тела в начальный момент времени [4].

Из кусков известняка изготавливали цилиндры диам. 30 мм и высотой 90 мм. Расстояние между точками установки термопар, измеряющих температуру в центре и на периферии образца, составляло 11,5 мм. С целью повышения точности измерений шкала на потенциометре КСП-4 была растянута на 200 °С. Опыты проводились до температуры 1200 °С. На каждом образце проводилось три нагрева. Первый нагрев позволял получить зависимость коэффициента температуропроводности от температуры для известняка, а третий нагрев ту же зависимость, но для извести. Если при первом и втором нагревах просматривалось наложение на процессы нагрева эндотермических эффектов разложения карбонатов, то при третьем нагреве получалась довольно плавная кривая, характеризующая зависимость коэффициента температуропроводности от температуры (см. рисунок), так как внутренние источники в материале в этом случае отсутствуют.

Изменения плотности известняка в процессе нагрева находим путем обработки дериватограмм. Используя



Зависимость коэффициента температуропроводности известняка, первый нагрев (—) и извести, третий нагрев (- - -) от температуры

значения теплоемкости c , температуропроводности a и плотности ρ из выражения $\lambda = ac\rho$ определяли теплопроводность известняка и извести. Результаты расчетов для известняка (числитель) и извести (знаменатель) приведены ниже:

T, K	$a \cdot 10^6$, м ² /с	c , Дж/(кг·К)	λ , Вт/(м·К)
323	1,075/1,575	871,8/982,6	2,605/2,399
373	0,970/1,425	927,0/976,3	2,500/2,156
423	0,865/1,355	970,0/974,5	2,333/2,047
473	0,775/1,295	1004,1/975,7	2,163/1,959
523	0,695/1,235	1032,5/979,1	1,995/1,874
573	0,630/1,185	1056,4/984,1	1,850/1,808
623	0,585/1,130	1077,0/990,4	1,751/1,735
673	0,550/1,090	1094,8/997,6	1,674/1,685
723	0,525/1,050	1110,7/1005,5	1,621/1,637
773	0,510/1,020	1124,8/1014,1	1,595/1,603
823	0,500/0,985	1137,6/1023,2	1,581/1,562
873	0,485/0,950	1149,5/1032,6	1,550/1,521
923	0,455/0,915	1160,0/1042,4	1,467/1,478
973	0,420/0,885	1169,9/1052,5	1,350/1,444
1023	0,380/0,865	1179,1/1062,9	1,231/1,425
1073	0,335/0,845	1187,8/1073,5	1,084/1,406
1123	0,280/0,825	1195,8/1084,2	0,887/1,386
1173	0,215/0,815	1203,5/1095,1	0,660/1,383
1223	0,140/0,800	1210,8/1106,2	0,382/1,372
1273	0,050/0,795	1217,7/1117,4	0,115/1,377
1323	0,030/0,785	1224,3/1128,7	0,058/1,373
1373	0,055/0,780	1230,7/1140,1	0,105/1,378
1423	0,110/0,775	1236,2/1151,5	0,211/1,383
1473	0,170/0,770	1242,5/1163,1	0,328/1,388

Выходы. С использованием существующих методов определены теплофизические свойства (теплоемкость, коэффициенты температуро- и теплопроводности) известняка и извести в широком диапазоне изменения температур. Полученные в работе значения могут быть использованы при совершенствовании тепловых процессов в агрегатах для производства извести, а также при оптимизации технологических режимов при производстве чугуна и стали в доменных и сталеплавильных печах, включая процессы, связанные с подготовкой железорудных материалов к металлургическому переделу.

УДК 621.643:628.147.22

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Часть вторая. – М.: изд. МГУ, 1966. – 434 с.
- Краткий справочник физико-химических величин / Н.М. Барон, Э.И. Квят, Е.Я. Подгорная и др. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
- Вентцель Е.С. Теория вероятностей. – М.: Наука, 1969. – 576 с.
- Кудрявцев Е.Б., Чекалев К.Н., Шумаков Н.В. Нестационарный теплообмен. – М.: Наука, 1961. – 158 с.

© 2012 г. Б.П. Юрьев, Н.А. Спирин
Поступила 22 июля 2011 г.

Д.Б. Чапаев, А.А. Оленников

Сибирский государственный индустриальный университет

РАСЧЕТ СКОРОСТИ ВНУТРЕННЕЙ КОРРОЗИИ ТРУБОПРОВОДОВ ВОДЯНЫХ ТЕПЛОВЫХ СЕТЕЙ ИЗ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

Слабым звеном в теплоэнергетике остается линейная часть городских систем транспорта тепла, до 90 % общего числа повреждений которой приходится на долю коррозии. В связи с применением в последнее время герметично изолированных со стороны грунта конструкций, продолжительность безаварийной эксплуатации теплопроводов определяется коррозией внутренней поверхности стальной трубы. Расчет значений скорости коррозии таких участков позволит оценить их срок службы τ_c , год, с целью прогнозирования плановых ремонтов по уравнению

$$\tau_c = \frac{(s_{\text{исх}} - s_{\text{пр}})}{K w_{\text{л}}}, \quad (1)$$

где $s_{\text{исх}}$ и $s_{\text{пр}}$ – соответственно толщина стенки трубы по сортаменту и рассчитанная по прочностным характеристикам, мм (в настоящее время при определении значения $s_{\text{пр}}$ запас на коррозию не предусматривается); K – скорость внутренней коррозии трубы, мм/год; $w_{\text{л}}$ – локальный фактор коррозии, безразмерная величина.

На сегодняшний день важной задачей является создание расчетной методики оценки интенсивности коррозии водяных тепловых сетей, учитывающей характеристики металла теплопроводов, водно-химический, гидродинамический и температурный режимы теплоносителя. Сложность решения этой задачи объясняется множеством параметров, влияющих на коррозионный процесс, большой зоной их неопределенности, связанной со значительной протяженностью систем транспорта тепла, флуктуацией концентрации химических реагентов коррозии, электрических токов, химического состава материала труб и т.д.

Ранее в статье [1] представлены механизмы внутренней коррозии в водяных тепловых сетях и вывод формулы по оценке ее скорости. Расчет по работе [1] дает значения параметра K в несколько раз ниже, чем в реальных условиях эксплуатации теплосетей, вероятно ввиду более низких значений растворимости C_m , кг/м³, магнетита, полученных в лабораторных условиях, и нарушений водно-химического режима в теплосетях. Более того, эта разница существенно возросла при увеличении внутреннего диаметра d_b трубопровода. Для ее устранения в модель [1] предлагаются ввести функцию $q(d_b)$. Кроме того, в статье [1] принято допущение о снижении скорости внутренней коррозии по мере удаления от источника теплоснабжения, что в практике встречается довольно редко ввиду наличия просоков кислорода в теплосетевую воду и других факторов, а также не было учтено изменение пористости пленки магнетита в диапазоне температур 150 – 175 °C.

В настоящей работе предложена уточненная методика расчета скорости внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей, изготовленных из углеродистой стали марки 20, обычно используемой в отечественных системах теплоснабжения. Также, для удобства проведения расчетов на ПЭВМ в рассматриваемую методику интегрированы аппроксимирующие функции $C_m(t, pH)$ растворимости магнетита от температуры t и водородного показателя pH теплоносителя, а также плотности $\rho(t)$ и вязкости $\mu(t)$ сетевой воды от температуры.

Основываясь на результаты работы [1] и учитывая вышеизложенное, скорость внутренней коррозии можно оценить по следующей формуле: